量子化学中的数学

LIANGZI HUAXUE ZHONG DE SHUXUE

〔美〕J. M. 安德逊 著

邹宪法 译

人民教育出版社

高等学校教学参考书

量子化学中的数学

[美] J. M. 安德逊 著
邹宪法 译

人民教育出版社

内 容 简 介

本书是为初学量子化学所作的物理和数学基础的准备，作者J. M. 安德逊在本书中介绍了两个数学问题——正交函数积分、向量空间代数和两个物理课题——拉格朗日经典力学、哈密顿经典力学；取材精练，针对性强，可供综合大学、高等师范院校、工科有关专业的师生参考，也可供科研、企业单位为学习量子化学时的参考。

J. M. Anderson
Mathematics for Quantum Chemistry
W. A. Benjamin Inc. New York, 1966

高等学校教学参考书
量子化学中的数学
[美] J. M. 安德逊 著
邹宪法 译

人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
人民教育出版社印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 4.75 字数110,000
1981年4月第1版 1982年1月第1次印刷
印数 00,001-9,000
书号 13012·0606 定价 0.44 元

译者的话

偶读此书，顺便译出。作者在这本书中只介绍了两个数学课题——正交函数微积分，向量空间代数和两个物理课题——拉格朗日经典力学，哈密尔顿经典力学。其取材精练，针对性强，对初学量子化学的同志，是一本值得参考的书。故将初稿重新整理出版，并对原书中某些文字上的错误做了修正，对原书所附各章习题答案未做核对，仅供参考。许多同志对初稿提出不少宝贵意见，在此一并致谢。限于译者水平，译文定有不当之处，希望读者指正。

译　者

一九七九年十月

序

化学教育近年来的发展趋势，迫使学化学的学生在学习进程中接触量子力学的应用越来越早。本科化学课程表的这一发展方向之所以重要其原因如下：物理-化学信息的宝库来源于建立在量子力学的基础上的分子光谱和其它技术，描述化学的发展趋势是建立在量子力学提供的概念的基础上；理论化学的发展方向是用量子力学充分地解释分子现象。

将同学骤然引到这种艰难的和令人激动的学习中，常使他们不能适应表达这些内容的数学公式，把握不住习已为常的牛顿世界和分子现象世界之间的联系，不能将新建立的理论知识应用到分子结构和分子运动问题上。

在本书中我们只准备讲数学中两个重要课题和物理学中两个重要课题。它们是数学中的正交函数微积分和向量空间代数，物理学中的拉格朗日经典力学和哈密顿经典力学及它们在分子运动中的应用。我选择这四个课题是因为它们与现代量子化学密切相关，特别与量子力学在分子光谱中应用密切相关。对分子光谱的强调反映我个人对这个成长着的和普及的领域的兴趣和工作；它也使我从这本小书中去掉对我的同事和他们的学生感兴趣的课题。我们去掉了相对论，电学，磁学和辐射物理，因为它们在别的书中一般讲比本书处理的更好，并且容许作更深入的讨论；由于同样原因，将群论和微分方程包括近似解法也留给别的书来讲。

本书试图一般地为量子化学，特别为分子光谱准备物理和化学基础。读者应有包括偏微分和重积分在内的微积分（通常约为一年半），一年物理和一年物理化学的准备知识。这个材料曾用做Bryn Mawr 学院，为具有上述准备知识的同学开设的一学期课程“化学家用的应用数学”的基础；在此课程后接着学习初等量子力

学。

作者对 Addison Wesley 出版公司允许从其出版物上取材和 W. Z. Benjamin 公司的不断帮助和鼓励表示谢意。

Jay Martin Anderson

Bryn Mawr Pennsylrania

1965年10月

目　录

第一章　导　言

1-1　量子力学中的本征值问题

与量子化学有关的数学和物理，几乎没有例外，都是面向求解一类特殊问题，即用组成体系的粒子的基本性质（电荷，质量）计算分子体系的性质。只用电子电荷，普朗克常数等计算分子中电子的能量就是一个很好的例子。读者或已知道这个问题的答案的本性了。分子中的电子的能量可取一些分立值，但当能量的值高达某一点后再高的能量值则在连续区中。这些能值定性地示于图1-1中。正如实验指出的那样，量子力学为某些物理量提供的结果是它们只能取某些值而非全部值。一物理量的许可值称为本征值，它来源于德语特征值。一特殊物理量的本征值可取值于连续区或取自有限或无限的一组分立本征值中。例如，一个原子的能量可以是无限多个分立本征值中的一个，也可以是更高区中的称为连续谱的本征值中的一个。化学涉及的物理量多半是分立本征值而非其连续本征值。

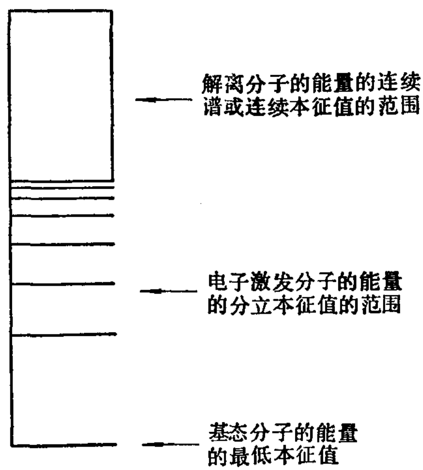


图 1-1　分子的能量的本征值

求一物理量的本征值的数学问题称为本征值问题；用通常称为本征值方程的那种形式的方程计算。一物理量 Q 的本征值方程具有易为人误解的简单外观：

$$\hat{Q}f=qf \tag{1-1}$$

方程中f是一函数，称为物理量Q具有本征值 q 的本征函数。符号 $\hat{Q}$ 称为算符，$\hat{Q}f$ 这个陈述式告诉我们如何将函数f按$\hat{Q}$的定义中的含义所指出的那样换成一个新函数。本征值方程（方程 1-1)表示将算符 $\hat{Q}$ 所示的那些规则用于f得到的函数是原来函数f的 q 倍。很值得提出的一种情况是几个本征函数具有相同的本征值；即 $\hat{Q}f_1=qf_1,\hat{Q}f_2=qf_2$ 等等。在此情况下可称 q 是简併的，具有相同本征值的本征函数的数目叫做简併度。

算符可以只是数或函数；例如，可定义算符 X 为“对被运算函数乘以 x”；因此 $Xx^2=x^3$。另一方面，算符可以比数或函数更复杂些。例如，同学们已经使用过的下述算符（虽未用算符这个名称），它表示或定义为“求某量的改变”。例如，Δ 作用于热力学函数 H（焓）得到新函数 ΔH（焓的改变），$\Delta H=H_2-H_1$。人们熟悉的另一算符是 d/dx，它表示“对 x 求导数”。

如何写出对应于欲测的物理量的算符是量子力学的任务。目前我们的任务是学习如何求解这类算符的本征值方程，特别是学习用于讨论方程的解的性质的词汇和概念。而量子力学本身是从两个不同观点发展起来的，这两种观点代表本征值问题的两个类似的数学处理。

第一个观点是薛定谔的波动力学。在波动力学里，算符是微分表示式，像前边提到的算符 d/dx 那样，因而本征值方程取微分方程形式，可应用微积分学求解。第二个表述是海森堡的矩阵力学，在矩阵力学中算符表示成叫做矩阵的代数形式；代替本征值方程中的函数，矩阵算符作用于向量 ζ 将 ζ 变换为与 ζ 平行的向量，后者的长度是 ζ 的 q 倍。

$$\hat{Q}\zeta=q\zeta \tag{1-2}$$

方程 1-2 是本征值问题的矩阵力学陈述形式。在第三章中将对矩阵和向量给予定义并作详细讨论。如方程 1-1 那样，q 是物理量Q

的本征值，ζ 是本征向量，$\hat{Q}$ 是用矩阵表示的算符。这种形式的本征值问题的求解是用代数学。

量子力学的这些表面上不同的数学和物理处理方法，实际上有着深刻的相互联系；狄拉克的工作证明了两种观点的内在等价性，也证明了对应的数学技巧的内在等价性。

1-2 经典力学中的本征值问题

我们已经简要地讨论了量子力学中本征值方程的作用。但经典力学中一些问题也可用简单而有意义的方式表示为本征值问题。其中力学体系(如分子)的振动和转动就是这类问题。这些物理问题对研究分子运动和光谱学的化学家很重要。在振动中，振动的简正方式和频率可表现为本征向量和本征值；在转动中，从本征值问题中可得出主轴和惯性矩。但应注意，在分子水平上正确地描述这些体系，总是需要量子力学，而非经典力学。

1-3 本书涉及的范围

根据我们希望能提出的，求解的和理解的问题的种类决定了的要求，在本课程中先学习与本征函数密切相关的一类函数，然后学习向量代数和矩阵代数，最后将本征值问题的两种观点综合起来。并用经典力学的研究收尾，即了解如何将力学体系(如分子)的振动表示为本征值问题。同时试图将牛顿力学以它与量子力学的关系很清晰的形式表示出来。

将沿此途径学习解本征值问题的一些方法，并采用一些化学中感兴趣的应用。我们的着重点始终是概念第一，方法第二，而将数学定理的详细证明放在最次要的地位。在每章后给出一组习题。许多习题的答案和提示放在全书的后面。

习　题

1．求算符 d/dx 的本征函数。

第二章　正 交 函 数

对应于重要物理量的算符的本征函数，几乎没有例外，都有两个性质：正交性和归一性。本章的目的是详细地展开这些概念和说明它们的一些应用。"展成正交函数"是最重要的概念。做为这种技巧的举例我们将详细地考察"富里叶级数"。我们也要学习怎样用"施密特正交化"造正交函数和怎样从特殊微分方程的解产生正交函数。为了说明后一概念，我们将要考察"勒让德多项式"的性质，并简要介绍量子化学中其它重要特殊函数。在附录中简要地讨论微积分和复变数的基础。在学习本章前读者最好先检验一下自己对这些内容熟悉的程度。

2-1　基本概念：正交性和归一性

在开始讨论正交函数时，先复习函数概念。函数概念有三个主要成份。第一，将函数定义在数标上的特殊域内，如从 a 到 b。第二，存在一变量（如 x），它可在 a 到 b 域内独立地取值，第三，按特定规则对任意 x 值都存在一确定 y 值。这样，我们可以说在 $a \leqslant x \leqslant b$ 域内 y 是 x 的函数。这个定义可用某种方式加以修改以包含多于一个独立变量，但这三个主要成份要保持：一个独立变量；独立变量取值的区间；用一特定规则将因变量与独立变量联系起来。

表述"y 是 x 的函数"的最简单的表示方法是写下方程 $y=y(x)$。这种表示法很简洁，但可能产生误会。方程的左端仅是变量的名称——在我们看到方程右端之前并不知它是因变量。右端也用字母 y，但这里的符号 $y(\quad)$的含义与单纯变量名称有所不同。$y(\quad)$表示 y 是因变量，它的值可按特定规则由括号里的量求出。$y=y(x)$没表示出独立变量 x 定义的区间。这在函数概念

的初级讨论中并不总是重要的，但在表示函数展开时则是非常重要的。

因此，我们引入一个定义。

定义	展开区间（或简称区间）。展开区间是所讨论的函数的独立变量的取值范围。这并不意味着在独立变量取其它值时函数不能定义，只不过不考虑那些别的值。

通常用$[a,b]$表示展开区间，它表示独立变量 x 允许值在 $a\leqslant x\leqslant b$ 范围内。

现在再连续介绍四个定义。

定义　内积。在展开区间$[a,b]$内为连续变量的二函数 f 和 g（一般讲是复函数）的内积是

$$\langle f|g\rangle=\int_a^b f(x)^* g(x)\, dx \tag{2-1}$$

二函数的内积是定义在其展开区间内。有些作者用(f,g)表示内积，但这容易和表示二维坐标或开域的符号混淆。我们将采用$\langle f|g\rangle$。书写的顺序十分重要：

$$\begin{aligned}\langle g|f\rangle&=\int g(x)^* f(x)dx=\left(\int f(x)^* g(x)\,dx\right)^*\\&=\langle f|g\rangle^*\end{aligned} \tag{2-2}$$

对实函数书写顺序不重要。方程 2-2 说明了以后将反复出现的内积的一个重要特性：对换内积的二函数的位置得出该内积的复共轭。常数可从内积符号里随意移出：若 b 和 c 是（复）数，则 $\langle bf|cg\rangle=b^*c\langle f|g\rangle$。

内积是一很有意义的概念。它的几何类比是大家可能已熟悉的向量的点积或标量积，我们将在第三章讨论它。

与向量的垂直性这一几何性质类比，函数和向量都有正交性这一概括性的和一般化的概念。

定义 若二函数 $f(x)$ 和 $g(x)$ 在区间 $[a,b]$ 的内积为零，

$$\langle f|g\rangle=\int_a^b f^*g=0=\int_a^b g^*f=\langle g|f\rangle \qquad (2\text{-}3)$$

我们就说它们是正交的。

若内积为零，则内积中哪个函数在前面都行，因此，f 和 g 的正交性既可用 $\langle f|g\rangle=0$ 表示，也可用 $\langle g|f\rangle=0$ 表示。二向量的垂直性可与正交性的这个定义联系起来：若其点积为零，则二向量垂直。

定义 函数在区间 $[a,b]$ 的范数是函数和自身的内积，可用符号 N 表示：

$$N(f)=\langle f|f\rangle=\int_a^b f^*f \qquad (2\text{-}4)$$

函数的范数是实的，正量；它与向量的长度的平方类似。范数是实的正的可证明如下：

$$f^*f=(Ref-iImf)(Ref+iImf)=(Ref)^2+\\+(Imf)^2 \qquad (2\text{-}5)$$

它是正的有限的。于是 f^*f 的积分即范数也是正的有限的。范数为正值这一性质立刻就有用处。

定义 若一函数的范数是一，即 $\langle f|f\rangle=1$，则称该函数是归一化①的。

因为函数在特定区间的范数永远是一正实数，所以我们总能将一给定函数乘一数使之归一化。假定 f 的范数是 N，那么函数 $f/N^{\frac{1}{2}}$ 的范数为一，因

$$\left\langle \frac{f}{N^{1/2}}\middle|\frac{f}{N^{1/2}}\right\rangle=\frac{1}{N}\langle f|f\rangle=\frac{N}{N}=1 \qquad (2\text{-}6)$$

① 归一化为一并非唯一可能的归一化，但它是最常用的，本书始终用它。

将函数除以它的范数的平方根的过程称为将函数归一化，或有时说将函数归一化为一。

我们将已介绍的五个定义用于一些例子。假定我们讨论的函数定义在区间[−1,1]。做为演算内积的例子,我们求算$\langle x|x^2\rangle$

$$\langle x|x^2\rangle=\int_{-1}^{+1} x^* x^2 dx=\int_{-1}^{+1} x^3 dx=\frac{x^4}{4}\bigg|_{-1}^{+1}=0 \quad (2\text{-}7)$$

此简单内积计算的结果是零。因此,可以讲 x 和 x^2 在[−1,1]区间是正交函数。可看到指定区间的重要性：在[0,1]区间内积$\langle x|x^2\rangle$为

$$\langle x|x^2\rangle=\int_0^1 x^3 dx=\frac{x^4}{4}\bigg|_0^1=\frac{1}{4} \quad (2\text{-}8)$$

因而函数不是正交的。必须先指定展开区间，才能讲正交性。对归一性也是这样。在区间[−1,1]函数 x 的范数为

$$N(x)=\langle x|x\rangle=\int_{-1}^{+1} x^2 dx=\frac{2}{3} \quad (2\text{-}9)$$

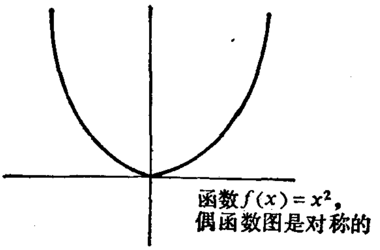
而在区间[0,1]范数为：

$$N(x)=\langle x|x\rangle=\int_0^1 x^2 dx=\frac{1}{3} \quad (2\text{-}10)$$

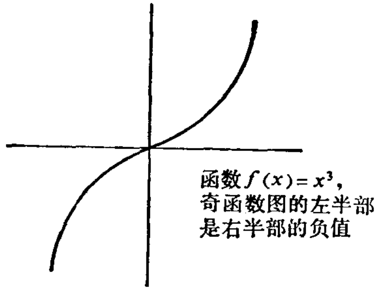
现在可介绍函数的一个非常有用的性质。形成内积的积分常常可用函数的对称性来简化。用两个定义表示对称性。

> 定义　若 $f(x)=f(-x)$,则函数是偶函数；
> 　　　若 $f(x)=-f(-x)$,则函数是奇函数。

偶或奇很容易用图表示出。图 2-1 a 示出函数 $f(x)=x^2$ 的图,因$(x)^2=(-x)^2$,所以它是偶函数。按图形讲，$f(x)$的图形对纵坐标对称。图 2-1 b 示出函数 $f(x)=x^3$ 的图，因 $(x)^3=-(-x)^3$，所以它是奇函数。图在纵坐标右边的部分是左边部分的负值。若区间对称，则偶或奇函数的积分特别简单。可归结为下列定理。



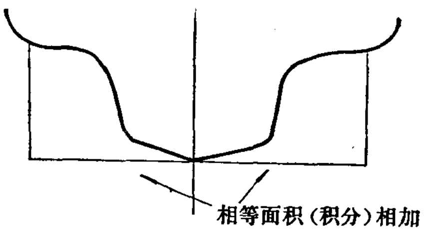
(a)



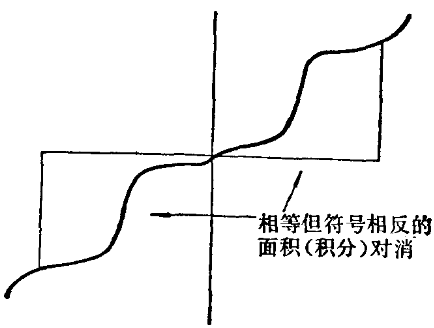
(b)

图 2-1 偶函数和奇函数

> **定理** 偶函数在对称区间的积分是在半区间的积分的二倍；奇函数在对称区间的积分为零。



(a)偶函数在对称区间的积分为半区间的积分的二倍



(b)奇函数在对称区间的积分为零

图 2-2 偶函数和奇函数的积分

图 2-2 示出该定理的图解。可用将整个区间分为二半区间的办法证明：

$$\int_{-a}^{a}(\text{偶})=\int_{-a}^{0}(\text{偶})+\int_{0}^{a}(\text{偶}) \tag{2-11}$$

但因 x 的偶函数和 $-x$ 的偶函数一样，所以可用在正半区间$[0,a]$的积分替换在负半区间$[-a,0]$的积分而函数不变：

$$\int_{-a}^{a}(\text{偶})=\int_{0}^{a}(\text{偶})+\int_{0}^{a}(\text{偶})=2\int_{0}^{a}(\text{偶}) \tag{2-12}$$

这就证明了定理的第一部分。第二部分的证明也同样简单：

$$\begin{aligned}\int_{-a}^{a}(\text{奇})&=\int_{-a}^{0}(\text{奇})+\int_{0}^{a}(\text{奇})\\&=-\int_{0}^{a}(\text{奇})+\int_{0}^{a}(\text{奇})=0\end{aligned} \tag{2-13}$$

奇函数在负半区间的积分可用在正半区间的积分的负值替换。方程 2-13 给出定理的第二部分。

将此定理应用于对称区间的内积得到另一结果。

定理	在对称区间$[-a,a]$，奇函数与奇函数或偶函数与偶函数的内积不为零，并可由在半区间$[-a,0]$或$[0,a]$的内积的二倍算出；不论函数是什么形式，偶函数与奇函数的内积为零。

在上述五个定义里，我们只考虑了二任意函数。但这些定义的威力和有效性对于函数组无疑也是很明显的。函数组是函数的集合，它们的变量相同，定义区间相同，和写出函数的规则相同。例如，x 的全部幂函数构成一组函数。这个函数组用大括号可写成$\{x^n\}$，它表示这些 x 的函数的全部：$x^0=1, x^1=x, x^2, x^3, x^4$ 等等。一般项的指数 n 表明写出函数组中每个成员的规则。为了完备起见，必须标明区间和 n（常称为指标）可取的值，如下边那样："函数组$\{x^n\}$，在$[-1,1]$，$n=0$ 和全部正整数"。